



## Prosthetic dental appliance

**Patent number:** DE2405578  
**Publication date:** 1975-08-14  
**Inventor:** GROSS ALBERT DR; SCHAEFER ROLAND DR  
**Applicant:** KULZER & CO GMBH  
**Classification:**  
- **international:** A61C13/08  
- **european:** A61C13/09; A61K6/083D; C08K3/36  
**Application number:** DE19742405578 19740206  
**Priority number(s):** DE19742405578 19740206

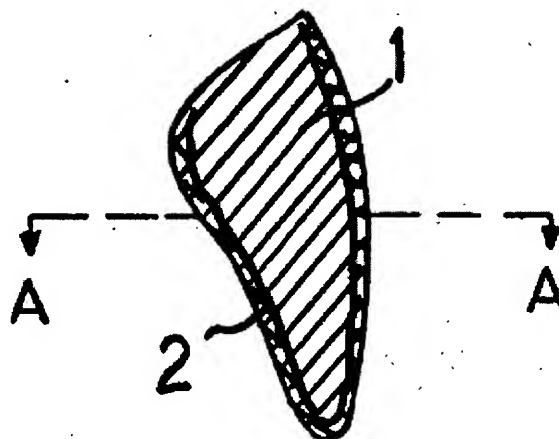
Also published as:

 US4029632 (A1)  
 CH614374 (A5)

Report a data error here

Abstract not available for DE2405578  
Abstract of corresponding document: **US4029632**

The present invention provides prosthetic dental appliances which contain at least one outer surface portion which includes an outer surface of the appliance which is adapted to be polished and which is highly abrasion resistant. Said shaped body portion is a hardened matrix material containing amorphous silicic acid filler particles of a maximum particle size of about 0.07 micrometer. Preferably, at least 30% of the body portion comprises the filler particles. The polymeric matrix is preferably a hardened organic resin. The invention also includes the hardenable material comprising a hardenable matrix having filler particles dispersed therein which is used to produce the hardened prosthetic dental appliances.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑤

Int. Cl. 2:

A 61 C 13-08

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 24 05 578 A1

⑪

# Offenlegungsschrift 24 05 578

⑫

Aktenzeichen:

P 24 05 578.5-35

⑬

Anmeldetag:

6. 2. 74

⑭

Offenlegungstag:

14. 8. 75

⑳

Unionspriorität:

㉔

㉕

㉖

㉙

Bezeichnung:

Polymerisierbares Bindemittel enthaltender Dentalwerkstoff und daraus hergestellte Zähne und Zahnersatzteile

㉚

Anmelder:

Kulzer & Co GmbH, 6380 Bad Homburg

㉛

Erfinder:

Groß, Albert, Dr., 6000 Frankfurt; Schaefer, Roland, Dr., 6382 Friedrichsdorf

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

ORIGINAL INSPECTED

8.75 509 833/110

7/60

DT 24 05 578 A1

2405578

Bad Homburg, den 5. Februar 1974  
PA-Dr.Hn-Pr/W

Kulzer & Co. GmbH, Bad Homburg v.d.H.

Patent- und Gebrauchsmusterhilfsanmeldung

"Polymerisierbares Bindemittel enthaltender  
Dentalwerkstoff und daraus hergestellte  
Zähne und Zahnersatzteile"

Die Erfindung bezieht sich auf einen polymerisierbares monomeres Bindemittel enthaltenden, in Gegenwart eines Katalysators aushärtbaren Dentalwerkstoff und daraus hergestellte Zähne und Zahnersatzteile.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift 2 164 668 ist ein Zahnfüllungsmaterial bekannt, das aus einer Mischung aus flüssigem, polymerisierbarem organischem Bindemittel, wie Bis-[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)-phenyl]-dimethylmethan, das Reaktionsprodukt aus Bisphenol A und Glycidylmethacrylat, abgekürzt als Bis-GMA bezeichnet, im Gemisch mit Triäthylen-glykoldimethacrylat als verdünnendem Monomer, und festem anorganischem Füllstoff besteht. Als Füllstoff werden glasartige Teilchen verwendet, die einen Durchmesser zwischen

0,7 und 30 Mikrometer besitzen, wobei wenigstens die Hälfte der Füllstoffteilchen nach Gewicht im Größenbereich von weniger als 20 Mikrometer liegt. Um die Haftung zwischen Füllstoffteilchen und Bindemittel zu verbessern, ist es hieraus bekannt, die Füllstoffteilchen mit Tri-(2-methoxyäthoxy)-vinylsilan zu behandeln. Dieses bekannte Zahnfüllungsmaterial soll im ausgehärteten Zustand eine gute Polierfähigkeit besitzen, ohne an Druckfestigkeit, Durchsichtigkeit, Härte und Zugfestigkeit einzubüßen.

Bekannt ist aus der deutschen Offenlegungsschrift 2 312 258 ein abrasionsfester Werkstoff für zahnprothetische Anwendungen. Er ist auf der Basis einer Polymermatrix mit darin dispergiertem feinteiligem anorganischem Füllstoff aufgebaut. Die Füllstoffteilchen bestehen aus Glas- und/oder Keramikmasse und besitzen eine Minimalgröße von 0,8 bis 8 Mikrometer und eine Maximalgröße im Bereich zwischen 3 und 20 Mikrometer.

Wie der deutschen Offenlegungsschrift 2 312 258 zu entnehmen ist, stehen Abrasionsfestigkeit und Polierbarkeit, also zwei wesentliche Eigenschaften von Dentalwerkstoffen, einander entgegen, d. h. je besser die Polierbarkeit ist, umso geringer ist die Abrasionsfestigkeit und umgekehrt. Der Abrasionsverlust wird deutlich geringer, wenn die durchschnittliche Teilchengröße erhöht wird.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, einen in Gegenwart eines Katalysators aushärtbaren Dentalwerkstoff zu schaffen, der ein polymerisierbares monomeres Bindemittel und einen feinteiligen anorganischen Füllstoff enthält und der sowohl hohe Abrasionsfestigkeit als auch Hochglanzpolierbarkeit aufweist.

Überraschenderweise wird die Aufgabe für einen Dentalwerkstoff der eingangs beschriebenen Art erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Füllstoffteilchen eine maximale Teilchengröße von 0,07 Mikrometer aufweisen und aus amorpher Kieselsäure bestehen. Unter amorpher Kieselsäure wird gefällte oder durch Flammhydrolyse hergestellte Kieselsäure verstanden, die noch bis zu 20 Gewichts-% Aluminiumoxid enthalten kann.

Bevorzugt wird ein Füllstoff, bei dem wenigstens die Hälfte der Teilchen eine Größe im Bereich von 0,03 - 0,05 Mikrometer aufweist.

Zusätzlich zur amorphen Kieselsäure als Füllstoff kann feinteiliges Glas, bevorzugt ein Borosilicatglas, ein Barium- oder Lanthanoxid enthaltendes Glas oder ein Lithiumaluminiumsilicatglas mit kleinem thermischem Ausdehnungskoeffizienten in einer Menge bis zu 25 Gewichts-% des Gesamtfüllstoffgehaltes zugesetzt werden, wobei die Teilchengröße dieses Zusatzes 5 Mikrometer nicht überschreiten soll.

Der erfindungsgemäße Dentalwerkstoff besitzt vorteilhafterweise einen Füllstoffgehalt von 30 bis 80 Gewichts-%, vorzugsweise 50 - 70 Gewichts-%. Die amorphe Kieselsäure ist vorzugsweise silanisiert, z. B. durch Behandlung mit Trimethoxy-(3-methacryloyloxypropyl)-silan.

Der erfindungsgemäße Dentalwerkstoff kann zur Anpassung an die natürlichen Zähne noch mit bekannten organischen oder anorganischen Farbpigmenten und/oder Trübungsmitteln versetzt werden.

Als polymerisierbares monomeres Bindemittel haben sich besonders Mono-, Di- und höhere Ester der Methacrylsäure, insbesondere Bis-GMA, bewährt, ggf. mit einem Zusatz von ver-

dünnenden Monomeren, wie beispielsweise Methylmethacrylat. Als weitere Beispiele für monomere Bindemittel seien 2,2-Bis-[p-(2-hydroxyäthoxy)-phenyl]-propan-dimethacrylat oder Triäthylenglykoldimethacrylat genannt.

Als Katalysatoren, in deren Gegenwart die Polymerisation erfolgt, werden beispielsweise organische Peroxide, wie Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoctoat oder Azoverbindungen, wie Azodiisobuttersäuredinitril eingesetzt. Auch für Dental-kunststoffe übliche Redoxsysteme, wie Dibenzoylperoxid/Dimethyl-p-toluidin oder Dibenzoylperoxid/Trimethylbarbitursäure können verwendet werden.

Wie sich aus den in der Tabelle aufgeführten Werten der Biegefestigkeit, Rockwell-B-Härte und Polierbarkeit entnehmen läßt, besitzt der erfindungsgemäße Dentalwerkstoff im Vergleich zu einem handelsüblichen in ausgehärtetem Zustand gute mechanische Eigenschaften und ist auf Hochglanz polierbar.

Die zur Messung verwendeten Prüfkörper werden aus einer Mischung aus 10 g Bis-GMA, 0,1 g tert.-Butylperoctoat und 20 g amorphe Kieselsäure, silanisiert wie nachfolgend im Beispiel beschrieben, durch Aushärten in 15 Minuten bei 105° C erhalten.

Die Biegefestigkeit wurde nach dem ISO-Norm Entwurf für Kunststoff-Zahnfüllungsmaterialien (Document No: ISO/TC 106/WG 1/109, April 1973) und die Rockwell-B-Härte nach DIN 50103 bestimmt.

Zur Prüfung der Polierbarkeit werden Prüfkörper mit einem Durchmesser von 2 cm und einer Dicke von 2 mm zur Hälfte mit Sandpapier aufgerauht. Die aufgerauhte Oberfläche wird mit einer Schwabbelscheibe geglättet und danach mit einer üblichen

Polierschwabbel poliert. Die Beurteilung des erzielten Glanzes erfolgte einmal durch visuellen Vergleich mit bloßem Auge, zum anderen mit Hilfe eines in der Papierindustrie üblichen Verfahrens zur Prüfung des Oberflächenglanzes von Papier, Karton und Pappe. Bei dieser objektiven Methode wird die Reflexion unter einem Winkel von  $45^{\circ}$  mit einem Goniophotometer gemessen. Das Prinzip dieses Prüfverfahrens wird im folgenden beschrieben.

Bei Beleuchtung unter einem für alle Messungen gleichbleibenden Einfallswinkel von  $45^{\circ}$  wird die Differenz zwischen dem Maximum der Leuchtdichte der Probe in der Glanzspitze und der Leuchtdichte der Probe bei Beobachtung unter einem Winkel von  $0^{\circ}$  gebildet und ins Verhältnis gesetzt zur Leuchtdichte eines Weißstandards aus Bariumsulfat, der unter  $45^{\circ}$  beobachtet wird. Zu dem so errechneten Wert wird eine 1 addiert. Das Ergebnis wird "Glanzzahl" genannt. Es genügt, zur Ermittlung der Glanzzahl die maximale Leuchtdichte der Probe in der Glanzspitze ins Verhältnis zu der unter  $45^{\circ}$  beobachteten Leuchtdichte des Weißstandards zu setzen.

Der dekadische Logarithmus aus der Glanzzahl ist das "Glanzmaß".

Der erfindungsgemäße Dentalwerkstoff ist auf Hochglanz polierbar, was eine unabdingbare Voraussetzung für seine Verwendung zur Herstellung von Kronen, Brücken, Verblendschalen und künstlichen Zähnen ist. Es war zwar zu erwarten, daß der erfindungsgemäße Dentalwerkstoff eine bessere Polierfähigkeit besitzt als die bekannten Dentalwerkstoffe, weil sich die Polierbarkeit mit abnehmender Füllstoffteilchengröße verbessert. Überraschend und nicht vorhersehbar war jedoch, daß der erfindungsgemäße Dentalwerkstoff trotz seiner Eigenschaft, im ausgehärteten Zustand auf Hochglanz poliert werden zu können, so gute Werte in bezug auf die Abriebfestigkeit besitzt. Untersuchungen ergaben, daß Prüfkörper aus handelsüblichem,

füllstofffreiem Dentalkunststoff für Kronen und Brücken einen etwa dreimal so großen Abrieb aufweisen als entsprechende Prüfkörper aus erfindungsgemäßem Dentalwerkstoff. Die Messung wurde mit Hilfe der in der Zeitschrift "Zahnärztliche Praxis" VII/20 (1966), Seite 237 ff. beschriebenen Apparatur durchgeführt. Wie die Versuche ergeben haben, ist die Polierbarkeit von erfindungsgemäßem Dentalwerkstoff verbessert und völlig überraschend auch ihre Abriebfestigkeit wesentlich erhöht. Wie oben schon erläutert, war letzteres nicht zu erwarten, weil nach dem Stand der Technik Polierbarkeit und Abrasionsfestigkeit bei Dentalwerkstoffen einander entgegenstehende Eigenschaften sind.

Der erfindungsgemäße Dentalwerkstoff hat sich nicht nur bewährt als Zahnfüllungsmaterial, sondern ist auch hervorragend geeignet als Werkstoff zur Herstellung von Kronen, Brücken, vorgefertigten Verblendschalen oder künstlichen Zähnen, wobei bei Kronen, Brücken oder künstlichen Zähnen wenigstens die äußere Schicht aus erfindungsgemäßem Dentalwerkstoff besteht.

Während handelsübliche Dentalwerkstoffe für die Herstellung von Kronen und Brücken einen Füllstoffgehalt von einigen wenigen Prozent aufweisen, besitzen die aus dem erfindungsgemäßen Dentalwerkstoff hergestellten Kronen und Brücken etwa 50 - 70 Gewichts-% Füllstoff. Dieser hohe Füllstoffgehalt wirkt sich besonders günstig auf Härte und Widerstandsfähigkeit gegen Kaubelastung aus.

In dem nachfolgenden Beispiel ist die Herstellung eines erfindungsgemäßen Dentalwerkstoffes angegeben.



Beispiel

## a) Silanisierung der amorphen Kieselsäure:

1,5 kg amorphe Kieselsäure mit einer mittleren Teilchengröße von 0,04 Mikrometer werden bei Raumtemperatur unter Rühren in 12 l Aceton gegeben; anschließend werden 30 g Wasser hinzugefügt.

Dieser Mischung werden nacheinander 1,5 g Dicyclohexylamin und 150 g Trimethoxy-( $\beta$ -methacryloyloxy-propyl)-silan zugesetzt. Nach zweistündigem Rühren und Abdestillieren des Acetons bei 70° C und 20 mm Druck wird ein lockeres Pulver erhalten, das noch 20 Stunden bei 100° C getempert wird.

## b) Vermischen der Einzelkomponenten und Aushärten des Dentalwerkstoffs:

In 10 g Bis-GMA werden 0,1 g tert.-Butylperoctoat gelöst. Diese Lösung wird mit 20 g silanisierter amorpher Kieselsäure gut durchgeknetet.

Die so erhaltene pastenförmige Mischung härtet in einer Form bei 105° C innerhalb von 15 Minuten aus.

In dem Beispiel wird ein erfindungsgemäßer Dentalwerkstoff durch Polymerisation der Wärme, sogenannte Heißpolymerisation, ausgehärtet. Ein Verfahren, daß z. B. bei der Herstellung von Kronen und Brücken angewendet werden kann.

Eine Aushärtung des erfindungsgemäßen Dentalwerkstoffes ist natürlich auch durch Kaltpolymerisation, z. B. bei der Herstellung von Zahnfüllungen, möglich, wenn für ein solches Verfahren geeignete Katalysatoren eingesetzt werden, wie beispielsweise Dibenzoylperoxid/Trimethylbarbitursäure.

In den Figuren sind Ausführungsbeispiele der Erfindung dargestellt.

In Figur 1 ist ein künstlicher Zahn in Ansicht dargestellt.

Figur 2 zeigt einen Schnitt durch Figur 1 entlang der Ebene A-A. Wie aus Figur 2 ersichtlich, besitzt der Zahn einen Kern 1 aus füllstofffreiem Kunststoff und eine Außenschale 2 aus einem Dentalwerkstoff gemäß der Erfindung.

In der Figur 3 ist eine Verblendschale aus erfindungsgemäßem Dentalwerkstoff dargestellt.

- 9 -

T A B E L L E

Bindemittel	Füllstoff	Biegefestigkeit kp/mm <sup>2</sup>	Rockwell-B-Härte	Glanz	
				visuell beobachtet	gemessenes Glanzmaß
Bis-GMA	amorphe Kieselsäure *	14,0	120	Hochglanz	2,135
Bis-GMA	Füllstoff des Handelsproduktes HL-72	11,5	117	kein Hochglanz	0,423

\*mittlere Teilchengröße 0,04 Mikrometer

2405578

509833/0110

Patentansprüche

- 1.) Polymerisierbares, monomeres Bindemittel enthaltender, in Gegenwart eines Katalysators aushärtbarer Dentalwerkstoff, der einen feinteiligen anorganischen Füllstoff enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllstoffteilchen eine maximale Teilchengröße von 0,07 Mikrometer aufweisen und aus amorpher Kieselsäure bestehen.
- 2.) Dentalwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hälfte der Füllstoffteilchen eine Größe im Bereich von 0,03 bis 0,05 Mikrometer aufweist.
- 3.) Dentalwerkstoff nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zur amorphen Kieselsäure als Füllstoff noch feinteiliges Glas in einer Menge bis zu 25 Gewichts-% des Gesamtfüllstoffgehaltes zugesetzt ist.
- 4.) Dentalwerkstoff nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoffgehalt 30 bis 80 Gewichts-% beträgt.
- 5.) Dentalwerkstoff nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllstoffteilchen silanisiert sind.
- 6.) Dentalwerkstoff nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllstoffteilchen mit Trimethoxy-(3-methacryloyloxypropyl)-silan silanisiert sind.

- 7.) Dentalwerkstoff nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das polymerisierbare monomere Bindemittel Mono-, Di- oder höhere Ester der Methacrylsäure, insbesondere Bis-[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)-phenyl]-dimethylmethan oder 2,2-Bis-[p-(2-hydroxyäthoxy)-phenyl]-propan-dimethacrylat enthält.
- 8.) Dentalwerkstoff nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er mit Farbpigmenten und/oder Trübungsstoffen versetzt ist.
- 9.) Verwendung eines Dentalwerkstoffes nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 für die Herstellung wenigstens der äußeren Schicht von Kronen und Brücken.
- 10.) Verwendung eines Dentalwerkstoffes nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 für die Herstellung von Verblendschalen oder wenigstens der äußeren Schicht von künstlichen Zähnen.

<sup>12</sup>  
Leerseite

Fig.1

- 13 -

2405578

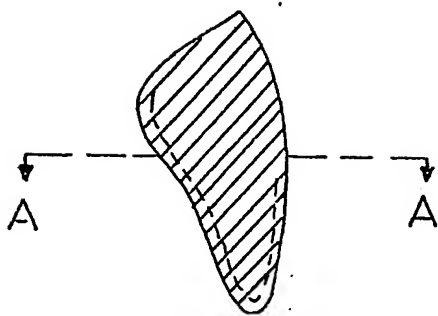


Fig.2

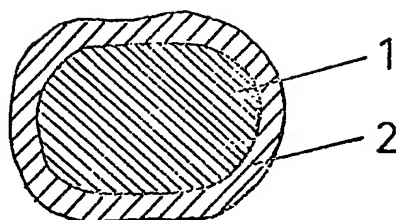
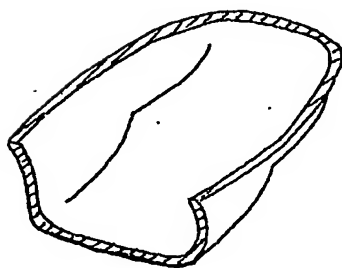


Fig.3



509833/0110

A61C

13-08

AT:06.02.1974 OT:14.08.1975

ORIGINAL INSPECTED